06,13

Деформация кристаллической решетки в ротационных субмикронных пленках цирконата-титаната свинца

© И.П. Пронин[1], Е.Ю. Каптелов[1], С.В. Сенкевич[1], М.В. Старицын[2], И.В. Рыжов[3], В.П. Пронин[3]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
[2] НИЦ „Курчатовский институт“ — ЦНИИ Конструкционных материалов „Прометей“ им. И.В. Горынина, С.-Петербург, Россия
[3] Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Petrovich@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2025 г.
В окончательной редакции 29 декабря 2025 г.
Принята к публикации 30 декабря 2025 г.

Исследуются особенности роста и микроструктура сферолитовых пленок цирконата-титаната свинца, сформированных двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления, состав которых соответствовал области морфотропной фазовой границы. Выявлены два механизма роста перовскитовых островков, отличающихся скачкообразным и монотонным ростом. Предполагается, что наблюдаемые отличия связаны с механизмами некристаллического и кристаллического малоуглового ветвления. Показано, что с уменьшением толщины пленок резко возрастает скорость поворота кристаллической решетки, а при толщинах пленок ниже 400–500 nm к упругой деформации добавляется пластическая деформация.

Ключевые слова: Тонкие пленки ЦТС, сферолитовая микроструктура, латеральные механические напряжения, механизмы поворота кристаллической решетки.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62587.356-25

1. Введение

Тонкие пленки цирконата-титаната свинца ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$ или ЦТС) находят все более широкое применение в микроэлектромеханике и служат для создания акустических сенсоров и излучателей, актюаторов, харвастеров, СВЧ генераторов и линий задержки, ИК-устройств, магнетоэлектрических преобразователей и т.д. [1–6]. Экстремально высокие электромеханические и другие физические свойства проявляются в твердых растворах составов, относящихся к морфотропной фазовой границе (МФГ), которая разделяет ромбоэдрическую и тетрагональную модификации сегнетоэлектрической фазы [7,8]. В последнее время эти экстремальные свойства, согласно теоретическим расчетам и проведенным экспериментам, связывают с промежуточной моноклинной (М) фазой [9–14]. Согласно [9,10] устойчивость М-фазы зависит от температуры: выше комнатной фазовое состояние определяется смесью моноклинной и тетрагональной фаз (рис. 1).

В соответствии с [15] устойчивость М-фазы зависит от действующих со стороны подложки (или нижних подслоев) сжимающих или растягивающих тонкую пленку механических напряжений.

Известно, что в абсолютном своем большинстве прикладное значение имеют пленки ЦТС с поликристаллической микроструктурой, формирование которых происходит в две стадии. На первой стадии происходит осаждение аморфных пленок при низкой температуре подложки, на второй — высокотемпературный отжиг, при котором образование кристаллической фазы происходит посредством зарождения отдельных сферолитовых

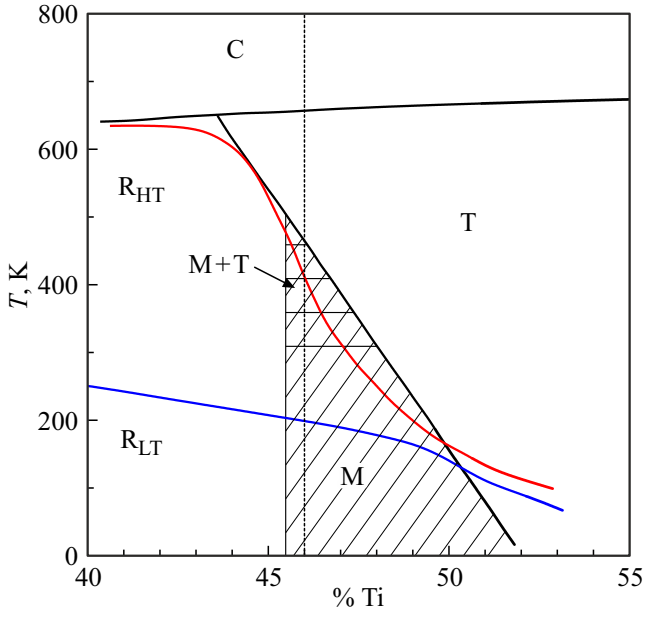

Рис. 1. Фазовая диаграмма твердых растворов цирконата-титаната свинца в области морфотропной фазовой границы.

островков с их последующим разрастанием и слиянием в однофазную блочную структуру. Из-за различия в плотности аморфной и кристаллической фаз неминуемо появление механических напряжений, частичная релаксация которых происходит за счет усадки пленок и образования межкристаллитных и межблочных границ. Тем не менее, остаточные механические напряжения приводят к повороту (ротации) и деформации кристаллической решетки.

Несмотря на то, что в структуре сферолита синтезируется огромное число соединений, до последнего времени как механизмы роста, так и влияние деформации кристаллической решетки на физические свойства сферолитов (или ротационных кристаллов) изучены крайне выборочно и достаточно поверхностно [16–21]. Между тем, уже первые исследования сферолитовых образований, проведенные на тонких пленках ЦТС, выявили целых ряд необычных свойств и закономерностей, таких как переориентация сегнетоэлектрической поляризации под действием растягивающих механических напряжений в направлениях, максимально близких к плоскости пленки (подложки), увеличение скорости поворота кристаллической решетки с ростом линейных размеров сферолитовых блоков, образование радиально ориентированной латеральной поляризации, наблюдение эффекта электронного каналирования при аксиально однородном повороте кристаллической решетки в отдельных островковых сферолитах и т.д. Целью настоящей работы являлось изучение характера роста и особенностей микроструктуры сферолитовых тонких пленок ЦТС.

2. Приготовление образцов и методы исследования

Пленки ЦТС осаждались на платинированные подложки кремния ($Pt/TiO_2/SiO_2/Si$) и ситалла ($Pt/TiO_2/CT\text{-}50$) двухстадийным методом высокочастотного магнетронного распыления. Состав распыляемой керамической мишени соответствовал области морфотропной фазовой границы и отвечал элементному соотношению атомов циркония и титана $Zr/Ti = 54/46$ [22]. Для получения двухфазной структуры в виде окруженных матрицей низкотемпературной фазы пирохлора перовскитовых островков с поперечными размерами порядка $40\,\mu$m, осажденные при низкой температуре подложки аморфные пленки подвергались отжигу при температурах $530-550\,^\circ$C. Для однофазных пленок требовался отжиг при больших температурах — $570-580\,^\circ$C. Толщина исследованных пленок ЦТС составляла $100-700$ nm.

Кристаллическая структура и фазовое состояние пленок контролировались методом рентгеноструктурного анализа (Rigaku Ultima IV), а также с использованием оптического микроскопа Nikon Eclipse LV150. Микроизображения сферолитовых островков получали с помощью растрового электронного микроскопа (REM Tescan Lyra 3) в режимах обратно отраженных электронов (BSD) и дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD). Обработка картин дифракции позволяла поточечно строить карты с данными кристаллографических ориентаций, а также определять углы и скорости разворота кристаллической решетки построением GROD (grain reference orientation deviation) карт. Они являются интерпретацией данных дифракции обратно рассеянных электронов и отражают распределение углов разориентации в островке относительно усредненной ориентации ростовой оси как сферолитовых островков, так и однофазной блочной структуры.

3. Деформация в островковых сферолитах

Представленные на рис. 2 РЭМ изображения островковых структур, полученные в режиме BSD, выявили два типа островков, характеризующихся: a — концентрической (циркулярной) микроструктурой, рис. 2,a [23], b — микроструктурой с ориентационной корреляцией кристаллических зерен в плоскости пленки, отличающейся набором пересекающихся линий и являющихся результатом электронного каналирования, рис. 2, b [24].

Было предположено, что наблюдаемые границы в циркулярной структуре (рис. 2, a) являются микроскопическими нарушениями кристаллической структуры, а их появление, по всей видимости, связано с существенным различием плотностей низкотемпературной пирохлорной и перовскитовой фаз, которое, согласно данным рентгеноструктурного анализа, составляло $\sim 8\,\%$ [25]. Следствием этого является возникновение сильных латеральных механических напряжений, действующих на перовскитовый островок со стороны низкотемпературной пирохлорной матрицы. Усадка пленки по толщине, которая согласно [22] составляет $\sim 3-5\,\%$, приводит к существенной релаксации механических напряжений. Тем не менее, оценки деформации, рассчитанные по повороту кристаллической решетки из данных EBSD, показывают, что деформация может достигать $\sim 0.75\,\%$, а величина механических напряжений ~ 0.9 GPa [25].

На рис. 2, c островок с концентрическими границами представлен в виде GROD карты. Наличие радиально-лучистой структуры свидетельствует об аксиально неоднородном повороте ростовой оси (или кристаллической решетки) в островке. Таким образом, использование различных режимов электронной микроскопии тонких пленок ЦТС позволило выявить структурный дуализм роста сферолитовых островков [26].

Рис. 2, e отражает изменение угла поворота решетки (φ) вдоль выделенных радиальных направлений островка (r). Плотность точек (шаг) при измерениях составляла 10 nm. Хотя интегрально зависимость $\varphi(r)$ и носит характер, близкий к линейному, видно, что зависимость

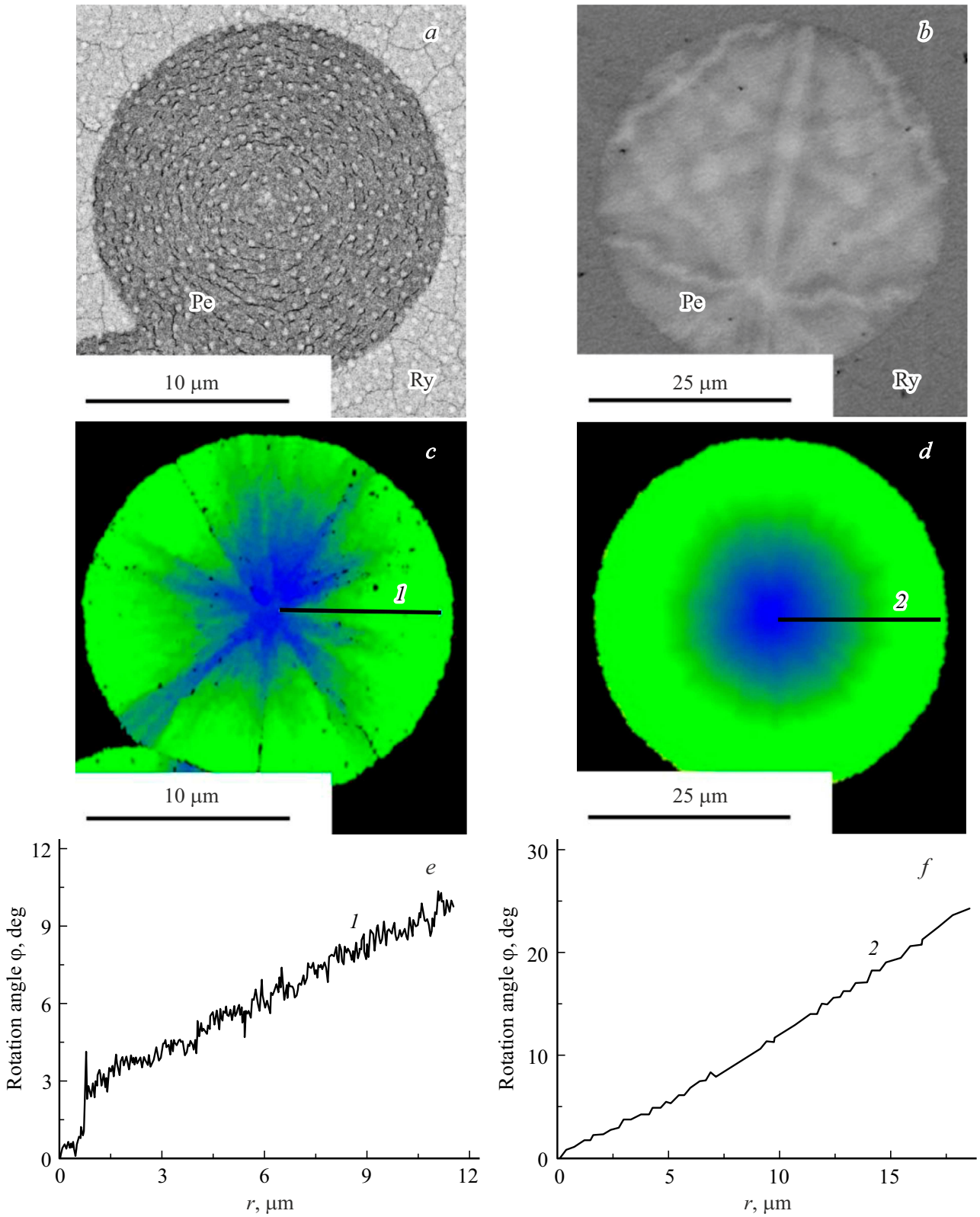

Рис. 2. BSD (a, b) и GROD (c, d) изображения микроструктуры перовскитовых (Pe) островков, окруженных пирохлорной (Py) матрицей, отличающихся: циркулярным ростом (a, c) и ростом с ориентационной корреляцией кристаллических зерен в плоскости пленк (b, d); изменение угла поворота решетки вдоль выделенных радиальных направлений 1 и 2 (e, f).

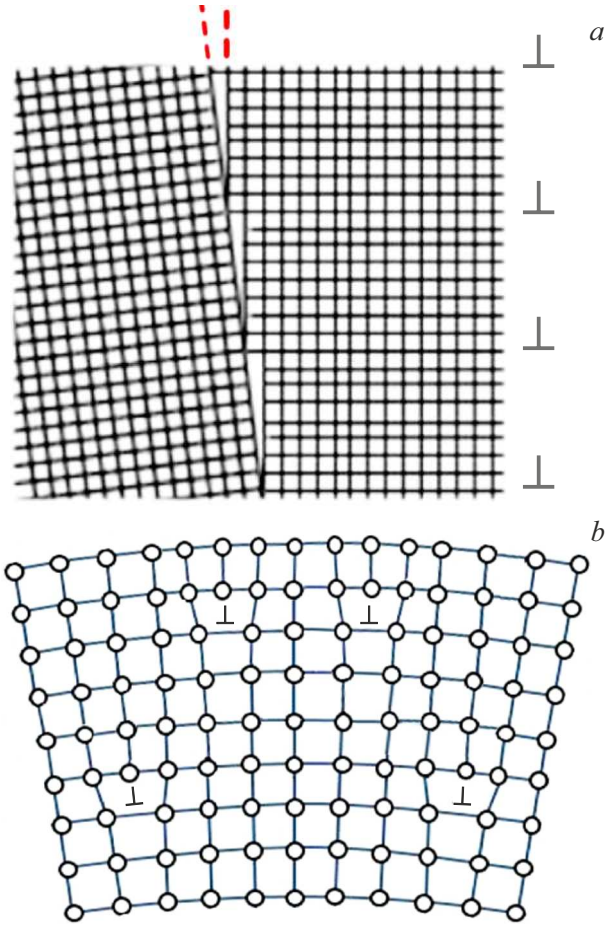

Рис. 3. Механизмы поворота кристаллической решетки под действием изгибных механических напряжений: дисклинация, связанная со скачкообразным изменением ориентации решетки (a) и образование единичных краевых дислокаций (b).

представляет собой последовательность относительно резкого скачка угла поворота, за которым следует „полка“ или даже небольшой разворот решетки в обратную сторону. Это чередование носит регулярный характер, с периодичностью порядка $0.6-0.8\,\mu$m. Интегральная скорость (градиент) поворота ростовой оси в наблюдаемом островке составила $0.5-0.6\,\mathrm{deg}/\mu$m. Сравнение периодичности скачков на зависимости $\varphi(r)$ и границ, связанных с циркулярно-ступенчатым ростом, позволяет считать, что области границ (кристаллических нарушений) соответствуют скачкам на зависимости $\varphi(r)$, а полки — областям между этими границами.

На рис. 2, *c* представлено РЭМ изображение островка, отражающее малоугловое кристаллическое ветвление. Его GROD карта свидетельствует об аксиально однородном угле поворота кристаллической решетки, рис. 2, *d*. Изображения линий и узлов отражают реальные плоскости и узлы деформированной кристаллической решетки и обусловлены ее изгибом (или вращением). Радиальная зависимость угла поворота $\varphi(r)$, представленная на рис. 2,*f*, говорит о плавном, без скачков, развороте решетки. При этом сама скорость поворота решетки оказывается более чем в 2 раза выше, чем в островке с радиально-лучистой микроструктурой [27], что говорит о том, что механизмы поворота решетки в таких сферолитах могут различаться.

Для объяснения наблюдаемых микроструктурных особенностей роста радиально-лучистых сферолитовых островков и однофазных блочных пленок следует иметь в виду, что наблюдаемые циркулярные и радиальные границы формируются в процессе высокотемпературного отжига при кристаллизации фазы перовскита. Их появление вызвано действием растягивающих механических напряжений в плоскости тонкой пленки. При этом радиальные границы образуются в результате некристаллического малоуглового ветвления [16], а образование циркулярных границ вызвано, по всей видимости, накоплением упругой деформации, достижением предела пластичности, появлением пластической деформации, приводящей как к развороту решетки, так и релаксации растягивающих механических напряжений. Судя по характеру поворота пластическая деформация реализуется в виде эффекта дисклинации, сопровождающегося появлением массива краевых дислокаций [18], когда поворот кристаллической решетки происходит скачком на достаточно большой угол, в нашем случае, на величину порядка 0.5 градуса (рис. 3, *a*). Подобный механизм существенно отличается от механизма одиночного образования дислокаций, при котором происходит частичная или полная релаксация механических напряжений, что, по всей видимости, соответствует гладкому (монотонному) повороту кристаллической решетки с ростом радиуса (рис. 3, *b*).

Характерная длина, на которой накапливаются механические напряжения, достигающие предела упругости (или пластичности) пленки, оценивается величиной $0.5-1.5\,\mu$m. Для приблизительной оценки локальной плотности дислокаций ρ использована формула [20]

$$\rho = \theta/|b|\Delta x, \qquad (1)$$

где θ — угол изгиба решетки на расстоянии Δx, реализуемый с помощью дислокаций с вектором Бюргерса b. Эта величина оценивается как $\sim 10^{17}\,\mathrm{m}^{-2}$.

4. Деформация в блочных сферолитах

На рис. 4, *a, b* представлены характерные карты EBSD пленок ЦТС толщиной 200 и 400 nm, представляющих собой блочную структуру, ростовая ориентация в которых соответствует треугольнику цветокодирования (рис. 4, *c*). Размер блоков составлял $10-20\,\mu$m. Поворот решетки от центра блоков к периферии определялся изменением цвета в радиальных направлениях. Монотонное изменение угла поворота решетки (φ) вдоль выделенных радиальных направлений представлено на рис. 4, *d*. Видно, что с ростом толщины пленок скорость поворота ($|\mathrm{grad}\varphi|$) заметно уменьшалась (кривые *1* и *2*).

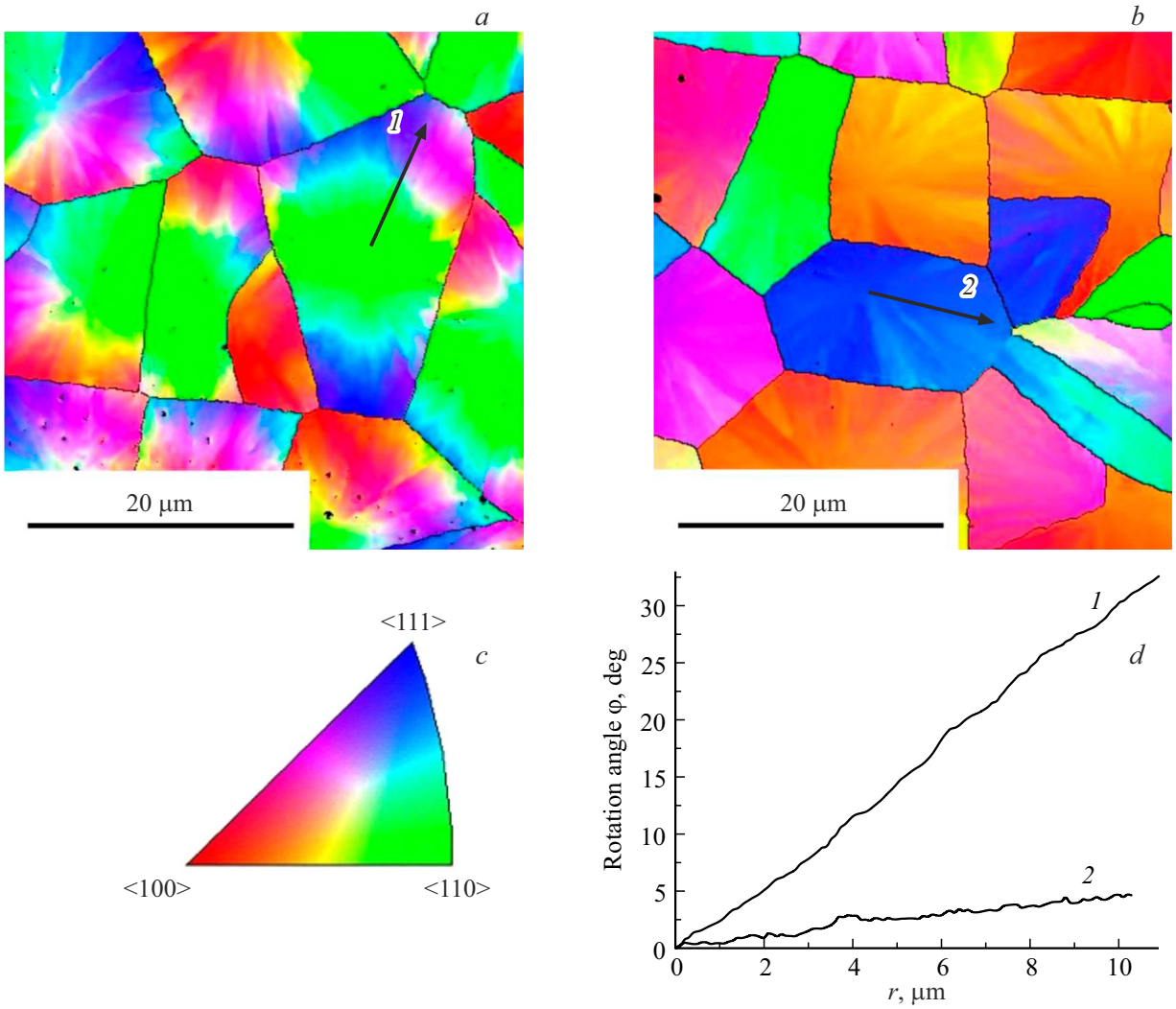

Рис. 4. Карты EBSD тонких пленок ЦТС толщиной 200 nm (a), 400 nm (b), треугольник цветокодирования ростовых осей (c) и изменение угла поворота решетки вдоль выделенного радиального направления от центра к периферии блока для пленок толщиной 200 nm (кривая *1*) и 400 nm (кривая *2*) (d).

Рис. 5, a отражает зависимость изменения усредненных скоростей поворота решетки с ростом толщины субмикронных пленок. Кривая свидетельствует о том, что в исследуемом интервале толщин величина $|\mathrm{grad}\varphi|$ уменьшалась более чем на порядок, от $\sim 6.5\,\mathrm{deg}/\mu\mathrm{m}$ при $d = 100\,\mathrm{nm}$ до $\sim 0.4\,\mathrm{deg}/\mu\mathrm{m}$ при $d = 700\,\mathrm{nm}$.

Для оценки изгибной деформации в тонких пленках в ряде работ [17,20,22] используется формула, связывающая деформацию цилиндра (ε) с величиной $|\mathrm{grad}\varphi|$ и толщиной тонкого слоя (d):

$$\varepsilon = |\mathrm{grad}\varphi| \cdot d/2. \qquad (2)$$

Из формулы (2) вытекает, что скорость поворота решетки обратно пропорциональна толщине деформированного тонкого слоя, а сама деформация определяется как тангенс угла наклона этой зависимости:

$$|\mathrm{grad}\varphi| = \varepsilon \cdot 2/d. \qquad (3)$$

Из зависимости, представленной на рис. 5, b видно, что она может быть аппроксимирована двумя линейными участками 1 и 2. В пределах каждого из участков величина деформации, определяемая тангенсом угла наклона, практически постоянна. При больших толщинах линейная аппроксимация (кривая *1*) стремится к нулю, что свидетельствует об упругом характере деформации (ε^e). Линейная аппроксимация точек при меньших толщинах (2) дает пересечение с осью ординат при отрицательных значениях угла поворота, что может говорить о том, что к упругой деформации добавляется пластическая деформация ($\varepsilon^e + \varepsilon^i$). Сделанные из данных рис. 5, b оценки дают следующие значения для упругой и неупругой деформации: $\varepsilon^e = 0.2\,\%$ и $\varepsilon^i = 0.55\,\%$ соответственно. Возможным вариантом пластической деформации может быть дисклинация, когда угол поворот кристаллической решетки (при достижении предельных значений упругой деформации) изменяется скачком [18].

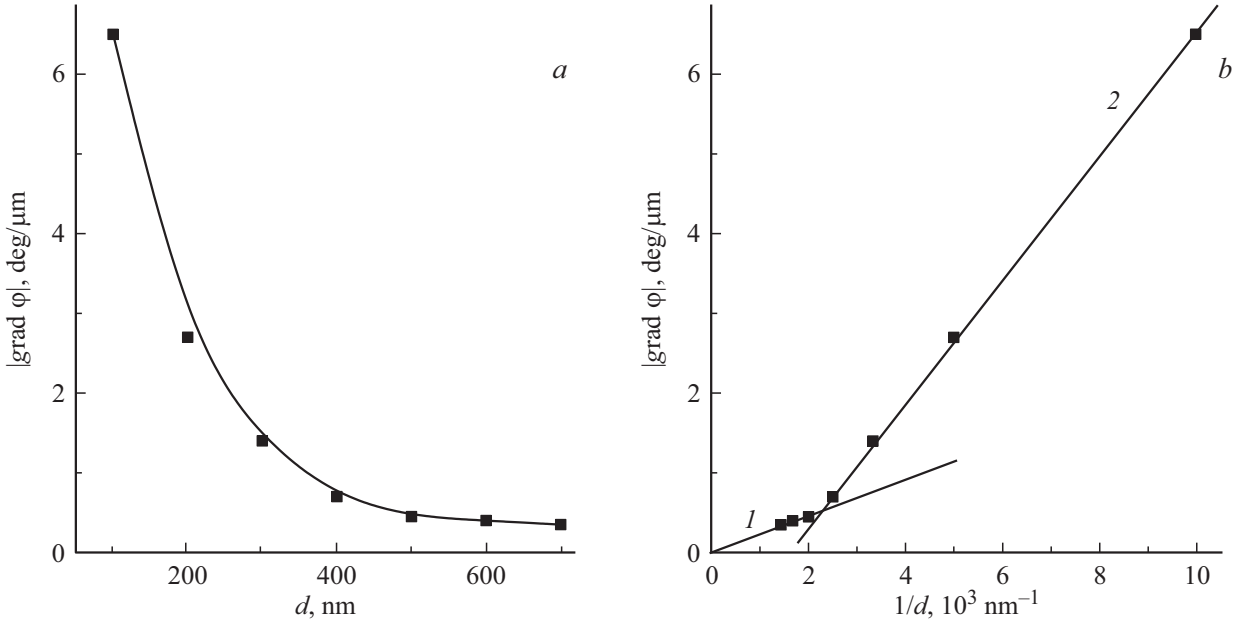

Рис. 5. Изменение средней скорости поворота решетки в пленках ЦТС с увеличением их толщины (a) и зависимость средней скорости поворота решетки от $1/d$ (b).

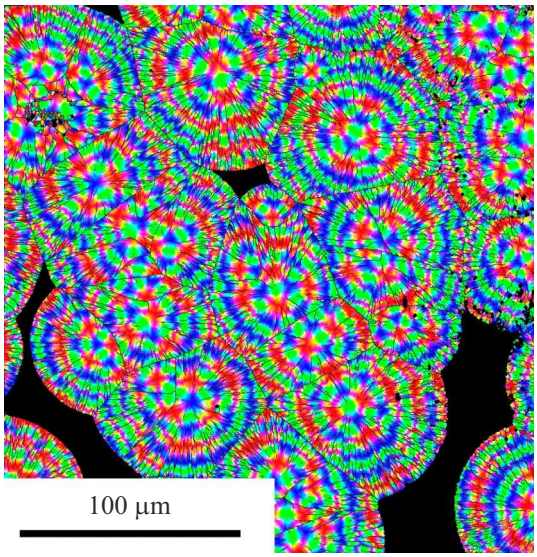

Рис. 6. EBSD карта тонкой пленки толщиной 100 nm.

Отдельного внимания заслуживают EBSD карты пленки минимальной толщины и равной 100 nm, из которых следует, что размеры сферолитовых блоков, образованные слиянием отдельных сферолитовых островков, достигали величин $70-90\,\mu$m (рис. 6).

Изменение цветовой гаммы карт говорит о том, что в таких сферолитовых образованиях угол поворота решетки достигает величины $\sim 180\,^\circ$. На левой части рис. 7 видно, что ростовая ориентация отдельных сферолитовых образований отличается друг от друга на начальном этапе роста и соответствует основным направлениям кристаллической кубической решетки типа $\langle 100\rangle$, $\langle 110\rangle$ и $\langle 111\rangle$, рис. 7, *a, b, c* и рис. 4, *c*. Наблюдаемое в радиальных направлениях циклическое чередование цветов говорит об ориентационной согласованности кристаллических зерен в плоскости пленки и квазимонокристалличности в пределах каждого сферолита. На правой части рис. 7 (рис. 7, *d, e, f*) даны расшифровки нормального выхода упомянутых выше кристаллических (отличающихся цветом) осей вдоль радиальных направлений в соответствии с EBSD картами сферолитовых блоков.

5. Выводы

1. С использованием режимов обратно отраженных электронов и дифракции обратно рассеянных электронов исследованы особенности микроструктуры островковых и сплошных сферолитовых субмикронных пленок ЦТС, сформированных двухстадийным методом ВЧ магнетронного распыления на подложках платинированного кремния и ситалла (СТ-50). Состав пленок соответствовал области морфотропной фазовой границы.

2. Выявлены два различных механизма роста островков, связанных с: *а* — циклическим циркулярно-ступенчатым механизмом, при котором происходит медленный (монотонный) рост сферолита, сменяемый скачкообразным, *б* — плавным (без скачков) разрастанием сферолита. Предполагается, что в первом случае микроструктура островков отличается некристаллическим малоугловым ветвлением и ротацией кристаллической решетки в форме дисклинации. Во втором случае этот рост отвечал кристаллическому малоугловому ветвлению и

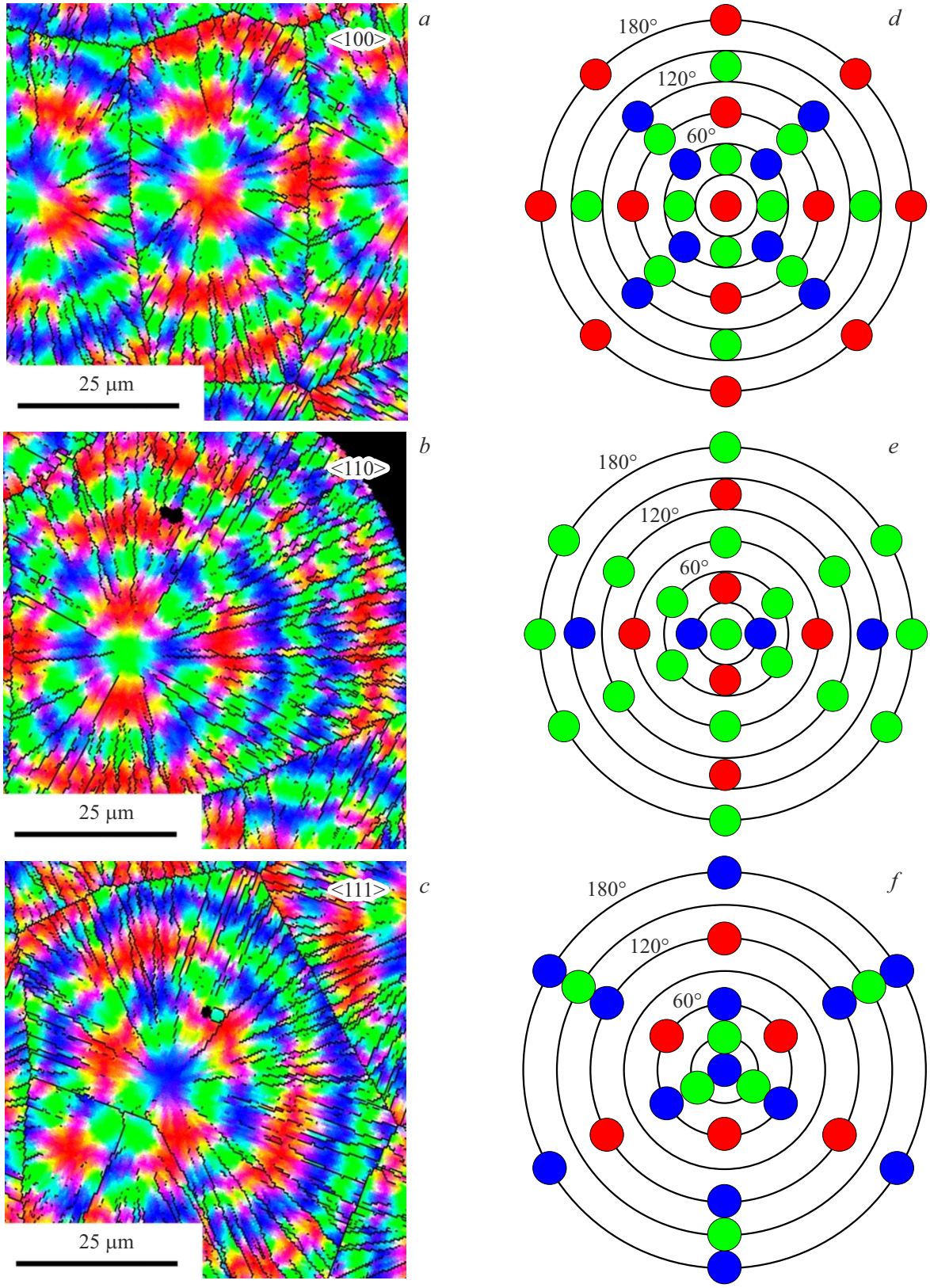

Рис. 7. EBSD изображения отдельных сферолитовых блоков с начальной ростовой ориентацией ⟨100⟩ (*a*/), ⟨110⟩ (*b*) и ⟨111⟩ (*c*), и схематическая расшифровка изменения ростовых ориентаций, нормально ориентированных к плоскости пленки, при повороте кристаллической решетки в диапазоне 0−180° в радиальных направлениях (*d, e, f*).

характеризовался плавным поворотом решетки за счет последовательного образования краевых дислокаций.

3. Анализ EBSD карт субмикронных пленок при варьировании их толщины выявил резкое падение скорости поворота от $\sim 6.5\,\mathrm{deg}/\mu\mathrm{m}$ при $d = 100\,\mathrm{nm}$ до $\sim 0.4\,\mathrm{deg}/\mu\mathrm{m}$ при $d = 700\,\mathrm{nm}$. Характер зависимости скорости поворота от толщины пленок свидетельствует о том, что с уменьшением толщины к упругой деформации добавляется пластическая деформация. Сделаны оценки величин этих деформаций, предложен механизм возникновения пластической деформации.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке внутреннего гранта Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена, ВН-84.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] D.L. Polla. Microelectronic Engineering **29**, 51 (1995).
[2] S. Trolier-McKinstry, P. Muralt. J. Electroceram **12**, 7 (2004).
[3] L. Song, S. Glinsek, E. Defay. Appl. Phys. Rev. **8**, 041315 (2021).
[4] Y. Ma, Y. Lu, N. Deng, Q. Zheng, K. Cao, H. Wang, H. Xie. Sensors and Actuators: A. Physical **358**, 114454 (2023).
[5] C. Fragkiadakis, S. Sivaramakrishnan, T.S. Kempen, P. Mardilovich, S. Trolier-McKinstry. APL **121**, *16*, 152906 (2022).
[6] C-L. Li, G-H. Feng. Micromachines **16**, *8*, 879 (2025).
[7] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрическая керамика. Мир, М. (1974). 288 с.
[8] Yu Xu. Ferroelectric materials and their applications. North-Holland, Amsterdam, London, New York, Tokyo (1991). 391 p.
[9] B. Noheda, D.E. Cox, G. Shirane, J.A. Gonzalo, L.E. Cross, S.-E. Park. Appl. Phys. Lett. **74**, *14*, 2059 (1999).
[10] B. Noheda, D.E. Cox. Phase transitions **79**, *1–2*, 5 (2006).
[11] D.I. Woodward, J. Knudsen, I.M. Reaney. Phys. Rev. B **72**, 104110 (2005).
[12] D. Vanderbilt, M.H. Cohen. Phys. Rev. B **63**, 094108 (2001).
[13] I.A. Sergeenko, Yu.M. Gufan, S. Urazhdin. Phys. Rev. B **65**, 144104 (2002).
[14] F. Cordero. Materials **8**, 8195 (2015).
[15] N.A. Pertsev, V.G. Kukhar, H. Kohlstedt, R. Waser. Phys. Rev. B **67**, *5*, 054107 (2003).
[16] A.G. Shtukenberg, Yu.O. Punin, E. Gunn, B. Kahr. Chem. Rev. **112**, *3*, 1805 (2012).
[17] V.Yu. Kolosov, A.R. Thölén. Acta Materialia. **48**, 1829 (2000).
[18] D. Savytskii, H. Jain, N. Tamura, V. Dierolf. Sci. Rep. **6**, 36449 (2016).
[19] О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, Ю.А. Валиева, В.Ю. Колосов, А.О. Бокуняева, Г.Б. Кузнецов, К.А. Воротилов, А.С. Сигов. Кристаллография **63**, *4*, 620 (2018).
[20] E.J. Musterman, V. Dierolf, H. Jain. Int. J. Appl. Glass Sci. **13**, *3*, 402 (2022).
[21] B. Da, L. Cheng, X. Liu, K. Shigeto, K. Tsukagoshi, T. Nabatame, Z. Ding, Y. Sun, J. Hu, J. Liu, D. Tang, H. Zhang, Z. Gao, H. Guo, H. Yoshikawa, S. Tanuma. Sci. Technol. Adv. Mater. Methods **3**, *1*, 2230870 (2023).
[22] М.В. Старицын, В.П. Пронин, И.И. Хинич, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин, А.С. Елшин, Е.Д. Мишина. ФТТ **65**, *8*, 1685 (2023).
[23] В.П. Пронин, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования **9**, 5 (2010).
[24] В.П. Пронин, М.В. Старицын, Е.Ю. Каптелов, С.В. Сенкевич, И.П. Пронин. ПЖТФ **51**, *5*, 3 (2025).
[25] И.П. Пронин, Н.В. Зайцева, Е.Ю. Каптелов, В.П. Афанасьев. Изв. РАН, сер. физ. **61**, *2*, 379 (1997).
[26] V.P. Pronin, A.N. Krushelnitckii, M.V. Staritsyn, S.V. Senkevich, E.Yu. Kaptelov, I.P. Pronin, V.A. Tomkovid. Phys. Compl. Syst. **6**, *3*, 127 (2025).
[27] М.В. Старицын, Д.А. Киселев, В.П. Пронин, А.Н. Крушельницкий, С.В. Сенкевич, Е.Ю. Каптелов, И.П. Пронин. Физ-хим. аспекты наноматериалов и наноструктур **15**, 196 (2023).

Редактор Ю.Э. Китаев